

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-197160  
 (43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl. G03F 7/38  
 G03F 1/08  
 G03F 7/20  
 H01L 21/027

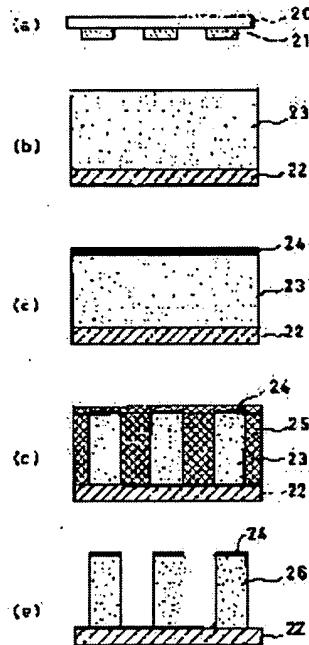
(21)Application number : 04-007674 (71)Applicant : TOSHIBA CORP  
 (22)Date of filing : 20.01.1992 (72)Inventor : ITO SHINICHI

## (54) PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the pattern forming method capable of suppressing the film reduction at the center section of a resist pattern and capable of forming the good resist pattern even when the half-tone phase shift method is used.

**CONSTITUTION:** In the pattern forming method exposing and developing a photosensitive resin film 23 formed on a Si substrate 22 with an exposure mask formed with a mask pattern 21 made of a semi-transparent material (Si) giving the optical phase difference to transmitted light to form the desired pattern on a translucent substrate ( $\text{SiO}_2$ ) 20, a positive type resist is used for the photosensitive resin film 23, the resist 23 is bleached in a developer of 2.38%-TAMAH for 30 sec before exposure, and spin-drying is performed after washing to form a surface insoluble film 24.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.05.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The pattern-formation approach characterized by to perform hardening processing to the front face of this resist before the development of this resist in the pattern-formation approach which performs exposure and development to the photopolymer film formed on the semi-conductor substrate using the mask for exposure in which the mask pattern which consists of a translucent ingredient which gives optical phase contrast to the transmitted light on a translucency substrate was formed , and creates a desired pattern , using a positive resist as said photopolymer film .

[Claim 2] The mask for exposure in which the mask pattern which consists of a translucent ingredient which gives optical phase contrast to the transmitted light on a translucency substrate was formed is used. To the radius L of the field of the light source equalized by optical system, or the secondary light source with the zona-orbicularis lighting which formed the part of a radius d as dark space from the core with which the relation of  $0 < d < L$  is filled In the pattern formation approach which performs exposure and development to the photopolymer film formed on the semi-conductor substrate, and forms a desired pattern The pattern formation approach characterized by performing hardening processing to the front face of this resist before the development of this resist, using a positive resist as said photopolymer film.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to the resist pattern formation approach which exposes a resist especially by the halftone phase shift method with respect to the lithography process in manufacture of semiconductor fabrication machines and equipment.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Improvement in the speed of a semiconductor device, as a result a semiconductor device and high integration are advanced with the advance of semiconductor technology. In connection with it, the need for detailed-izing of a pattern becomes still higher, and detailed-izing and high-degree-of-accuracy-ization is required also for a pattern dimension.

**[0003]** Light of short wavelength, such as far-ultraviolet light, has come to be used for the exposure light source in order to fill this demand. However, the process using the 248nm oscillation line of KrF excimer laser which is going to be used for the next-generation exposure light source is still in a research phase, although a chemistry magnification mold resist is being developed as a resist ingredient, and the utilization in this time is still difficult. Thus, when the wavelength of the exposure light source is changed, a remarkable period will be required until it results in utilization, since it is needed from ingredient development.

**[0004]** The attempt made detailed, without changing the exposure light source in recent years is accomplishing. There is a phase shift method as the one technique. By this technique, a phase inversion layer is selectively prepared in the light transmission section, the effect of diffraction of the light from an adjoining pattern is removed, and improvement in pattern precision is aimed at. Especially the Levenson mold formed by there being some classes also in this phase shift method, and establishing 180 degrees of phase contrast of the two adjoining light transmission sections by turns is known.

**[0005]** However, when three or more patterns adjoin by the phase shift method of the Levenson mold, it is difficult to demonstrate effectiveness. That is, although another pattern becomes in phase with one side between two previous patterns, consequently the patterns of 180 degrees of phase contrast resolve when optical phase contrast of two patterns is made into 180 degrees, there is a trouble of being un-resolving, by the patterns of 0 degree of phase contrast. In order to solve this problem, it is necessary to improve a device design from the origin, and remarkable difficulty is taken to put in practical use promptly.

**[0006]** On the other hand, there is the halftone method as the technique of not needing a device design change, using a phase shift method. The principle of a halftone phase shift method is shown in drawing 5. With a halftone mask, the mask pattern 51 formed on the transparency substrate 50 is formed with a semi-transparent membrane. This semi-transparent membrane is adjusted to thickness so that the phase contrast of the light which penetrates exposure light 1 to 16% with an amplitude transmittance, and penetrates a mask pattern to the transparency section may become less than 180\*\*10 degrees. By doing in this way, optical reinforcement on the wafer equivalent to a mask pattern edge part is made steep, and it makes it possible to raise definition. That is, the steep image reinforcement (shifter edge operation) in an edge part is obtained according to the optical phase inversion effectiveness in a pattern edge part, and

whenever [ wall-angle ] is raised about the resist pattern.

[0007] However, in a halftone phase shift method, while the definition ability of an edge part improves, the phenomenon resulting from a mask pattern penetrating light is not avoided. That is, it had become a problem that \*\*\*\* of a resist pattern center section arises when a positive resist is used, and the residual membrane in a tooth-space part arises when negative resist is used.

[0008] The pattern configuration (a) at the time of exposing with the usual Cr mask about the large area pattern which used and created POJIREJISUTO to drawing 6, and the pattern configuration (b) at the time of exposing by the halftone phase shift method are shown. With a halftone mask, in order to make the light of a minute amount penetrate in dark space, as (b) shows, in a comparatively big pattern, \*\*\*\* arises in the pattern center section.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, by using for a protection-from-light part the semi-transparent membrane which gave a certain amount of permeability by the conventional halftone phase shift method, while whenever [ wall-angle ] improved about the resist pattern, when the phenomenon resulting from a mask pattern penetrating light, especially POJIREJISUTO were used, it had become a problem that \*\*\*\* of a resist pattern center section arises.

[0010] This invention was made in consideration of the above-mentioned situation, the place made into the object can control \*\*\*\* of a resist pattern center section, when a halftone phase shift method is used, and it is in offering the pattern formation approach which can form a good resist pattern.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The main point of this invention is to control decline in the remaining rate of membrane produced when a positive resist is used by the halftone phase shift method by hardening processing of a resist.

[0012] Namely, the mask for exposure in which the mask pattern which consists of a translucent ingredient which gives optical phase contrast to the transmitted light on a translucency substrate was formed is used for this invention (claim 1). In the pattern formation approach which performs exposure and development to the photopolymer film formed on the semi-conductor substrate, and creates a desired pattern, it is characterized by performing hardening processing to the front face of this resist before the development of this resist, using a positive resist as photopolymer film.

[0013] Moreover, the mask for exposure in which the mask pattern which consists of a semi-transparent membrane which gives optical phase contrast to the transmitted light on a translucency substrate was formed is used for this invention (claim 2). To the radius L of the field of the light source equalized by optical system, or the secondary light source with the zona-orbicularis lighting which formed the part of a radius d as dark space from the core with which the relation of  $0 < d < L$  is filled In the pattern formation approach which performs exposure and development to the photopolymer film formed on the semi-conductor substrate, and forms a desired pattern, it is characterized by performing hardening processing to the front face of this resist before the development of this resist, using a positive resist as photopolymer film.

[0014] Moreover, as a desirable embodiment of this invention, it is a degree. (1) - (5) It is raised. (1) Phase contrast chooses the ingredient and thickness which fill the relation within \*\* (180x(2n+1)\*\*10:n= integer) to the light in which the light which penetrated the semi-transparent membrane penetrated only the transparency substrate as a semi-transparent membrane.

[0015] (2) As hardening processing of a resist, form the insolubilization film in a resist front face by dipping a resist front face in an alkaline solution or an alkaline organic alkali developer, and rinsing it further before exposing.

[0016] (3) Form the insolubilization film in a resist front face by irradiating the ultraviolet radiation in which a resist has photosensitivity in the ambient atmosphere of less than 10% of moisture contents after exposure as hardening processing of a resist.

[0017] (4) The amplitude transmittance T of a mask pattern is the amplitude transmittance T0 of the light transmission section. Receive and be set up to fill a degree type.

0.01xT0 <=T<=0.16xT0 [0018] (5) Use the projection aligner equipped with the 1st condensing

optical system, such as an eye lens of the fly which condenses the light from the light source for zona-orbicularis lighting, the equalization optical system which equalizes the light condensed by this 1st condensing optical system, the 2nd condensing optical system which condenses the light equalized by this equalization optical system, and irradiates a mask, and the projection optical system which projects the light which penetrated the mask on a semi-conductor substrate.

[0019]

[Function] There are technique of forming the insolubilization film in a photopolymer front face, and coping with it and technique which controls an optical image and is improved to \*\*\*\* produced when POJIRE mold JISUTO is used. There is some technique about insolubilization of a photopolymer ingredient. Before exposing to one of the technique of the, a photopolymer film front face is dipped in an alkaline solution or an organic alkali developer, and the technique of reducing raising and solubility is about the relative concentration of the sulfur element on the front face of the film. Moreover, there is technique to which the resist film irradiates the ultraviolet radiation which has photosensitivity in the ambient atmosphere which hardly contains moisture as other technique made to insolubilize. It is possible to raise insolubilization nature further by heating by this technique forming the surface bridge formation film.

[0020] Here, when the insolubilization film is formed in a photopolymer front face, if it is sufficient light exposure in the part which should be exposed, the insolubilization film can be removed at the time of development. The insolubilization film is unremovable in it being the small light exposure in the part which is produced on the other hand when a halftone mask is used, which should be exposed and which does not come out. Therefore, it can become possible to suppress film decrease of the part at the time of using a halftone mask which should not be exposed, a hollow can be lost in the pattern center section, and the pattern of a good configuration can be formed.

[0021] Moreover, although zona-orbicularis lighting technology is in the technique of aiming at an improvement of a residual membrane property by optical technique, it is difficult to maintain a residual membrane thoroughly also in this technique. Then, it is desirable to perform the above-mentioned processing also in this case.

[0022]

[Example] Hereafter, the detail of this invention is explained with reference to the example of a graphic display.

[0023] Drawing 1 is the outline block diagram showing the projection aligner used for each example approach of this invention. As a lamp of the light source, the others and excimer laser exposure (KrF etc.) which is 436nm of g lines of a mercury-vapor lamp, 405nm of h lines, 365nm of i lines etc., etc. is used. And they serve as equalized light according to the optical system which contained the optical integrator (eye lens to obtain) etc. in order to raise exposure homogeneity. Drawing 1 shows the flux of light after passing the above-mentioned optical system. A projection optical system and 6 show a mask and, as for an aperture diaphragm and 4, in the beam of light (secondary light source) with which one in drawing was equalized, and 2 and 3, 7 shows the wafer, as for secondary light source exposure optical system and 5.

[0024] In such a cutback projection aligner, the formation properties (resolution, depth of focus, etc.) of a pattern are determined by NA (NA=sintheta) of a projection optical system 5, and the coherency sigma of the illumination light ( $\sigma = \sin\phi / \sin\delta$ ). While resolution goes up so that NA is large, the depth of focus decreases. Moreover, although a side attachment wall will approach vertically and a cross-section configuration will turn into a good pattern configuration since the deep pool of a pattern is emphasized if a coherency sigma value becomes small, the focusing range which the definition in a fine pattern worsens and can be resolved becomes narrow. On the contrary, if a sigma value is large, the definition in a fine pattern and the focusing range which can be resolved will become good a little, but the side-attachment-wall dip of a pattern cross section is loose, and when it is a thick resist, a cross-section configuration serves as a trapezoid thru/or a triangle. For this reason, fixed setting out is carried out  $\sigma = 0.5 - 0.7$  as a sigma value which maintained balance comparatively. In order for what is necessary to be just to decide the magnitude of the surface of light source of the secondary light source 1 to set up a sigma value, generally the circular aperture diaphragm 2 for sigma value setting out is

placed just behind the surface of light source of the secondary light source 1.

[0025] Drawing 2 is the sectional view showing the resist pattern formation process concerning the 1st example of this invention. The mask 6 for projection exposure (halftone mask) is SiO<sub>2</sub> as shown in drawing 2 (a). The pattern 21 of Si film (semi-transparent membrane) is formed on a substrate (transparency substrate) 20. Specifically, it is SiO<sub>2</sub>. On the substrate 20, the Si film 21 was controlled to 61nm of thickness, it formed by the spatter, and the resist for electron rays (SAL601) was formed in this by 0.5 micrometers of thickness, the spreading nature organic electric conduction film was further applied on it, negatives were exposed and developed with the electron ray to this, and the resist pattern was formed. Furthermore, chemical dry etching (CDE) removed the Si film 21 for this resist on the mask, and Si of a garbage was created. It is satisfied with the refractive index n= 4.57 to g line of the mercury lamp of Si film (111) formed at this time of 180 degrees of phase contrast and 15% of amplitude transmittances to the light transmission section.

[0026] It exposed using numerical-aperture NA=0.54 and the aligner for g lines of coherence factor sigma=0.5 using this mask for projection exposure. In addition, as shown in drawing 2 (b), the photopolymer film forms clay ZORU novolak naphthoquinonediazide system POJIREJISUTO 23 by 1.3 micrometers on the Si substrate 22, and performs 90 degrees C and baking for 5 minutes. And before exposing this, as it exposes for 30 seconds into a tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38% developer, spin desiccation is performed after rinsing and it is shown in drawing 2 (c), the surface insolubilization film 24 is formed.

[0027] Subsequently, using the aforementioned mask for projection exposure, as shown in drawing 2 (d), the positive resist 23 was exposed. Here, 25 shows the exposed field.

Subsequently, development for 50 seconds was performed at TMAH2.38%, and as shown in drawing 2 (e), the resist pattern 26 was formed. At this time, there was no inconvenience, like the center section of the resist remaining pattern becomes depressed by existence of the insolubilization film 24. In addition, in this technique, it is [ baking / for 1 minute / 110 degrees C and ] still more effective in a line before development.

[0028] What was resolved by focal margin 0.8micrometer according to the above process when 0.45-micrometer pattern used a halftone mask improved to 1.0 micrometers by forming the surface insolubilization film.

[0029] The experiment which used zona-orbicularis lighting together further was conducted on the degree using the halftone mask used by this example, and the photopolymer film which performed surface insolubilization processing. Zona-orbicularis lighting was performed from the core by covering radius d=0.65L to the diameter L of the eye lens group of a fly. What 0.45-micrometer pattern resolved by focal margin 1.3micrometer when zona-orbicularis lighting and a halftone mask were combined checked improving to 1.7 micrometers by forming the surface insolubilization film.

[0030] Thus, according to this example approach, in case a resist 23 is exposed by the halftone phase shift method, the front face of a resist 23 is beforehand dipped in a TMAH developer, and the insolubilization film 24 is formed in the front face of a resist 23 by carrying out rinsing processing. For this reason, \*\*\*\* of the resist pattern center section which poses a problem by the halftone phase shift method can be controlled. Therefore, a good resist pattern can be formed and it becomes possible to aim at pattern processing improvement in precision of after that.

[0031] Drawing 3 is the sectional view showing the resist pattern formation process concerning the 2nd example of this invention. In this example, as first shown in drawing 3 (a), clay ZORU novolak naphthoquinonediazide system POJIREJISUTO 33 was formed by 1.3 micrometers on the Si substrate 32, and 90-degree-C baking for 5 minutes was performed. To this substrate, using the halftone mask shown in said drawing 2 (a), as shown in drawing 3 (b), it exposed. Here, 35 shows an exposure field.

[0032] The halftone mask used here is Si on a quartz watch substrate N2 It is what controlled and carried out the spatter to 80nm of thickness in the ambient atmosphere, and 180 degrees of phase contrast and 13% of permeability on the strength to the light transmission section are satisfied to i line of the mercury lamp of Si film formed at this time.

[0033] Subsequently, it is the 250-330nm light of a mercury lamp N2 120 degrees C and baking for 2 minutes were performed irradiating a resist 33 in an ambient atmosphere, and as shown in drawing 3 (c), the bridge formation film (insolubilization film) 34 was formed in the non-exposed area front face. The water content of the nitrogen-gas-atmosphere mind at this time was about 5%. Moreover, the insolubilization film 34 was formed only in the part with little light exposure.

[0034] Subsequently, TMAH2.38% of developer performed development for 50 seconds, and as shown in drawing 3 (d), the resist pattern 36 was formed. What was resolved by focal margin 0.6micrometer by this technique when 0.40-micrometer pattern used a halftone mask improved to 1.2 micrometers by forming the surface insolubilization film.

[0035] The experiment which used zona-orbicularis lighting together with the halftone mask used by this example further was conducted on the degree. Zona-orbicularis lighting was performed from the core by covering radius  $d=0.65L$  to the diameter  $L$  of the eye lens group of a fly. What 0.4-micrometer pattern resolved by focal margin 1.2micrometer when \*\*\*\* lighting and a halftone mask were combined checked improving to 1.9 micrometers by forming the surface insolubilization film. Drawing 4 is the sectional view showing the resist pattern formation process concerning the 3rd example of this invention.

[0036] In this example, as first shown in drawing 4 (a), NEGAREJISUTO 43 which has polyvinyl alcohol in a resinous principle was formed in Si substrate top 42 by 1.3 micrometers, and 110-degree-C baking for 5 minutes was performed. To this substrate, using the halftone mask shown in said drawing 2 (a), as shown in drawing 4 (b), it exposed. Here, 45 shows an exposure field.

[0037] The halftone mask used here is Si on a quartz watch substrate N2 It is what controlled and carried out the spatter to 80nm of thickness in the ambient atmosphere, and 180 degrees of phase contrast and 13% of permeability on the strength to the light transmission section are satisfied to i line of the mercury lamp of Si film formed at this time.

[0038] Subsequently, after performing 130-degree-C baking for 2 minutes, TMAH2.38% of developer performed development for 120 seconds, and as shown in drawing 4 (c), the resist pattern 46 was formed. Here, since residue 47 arose into the tooth-space part, after it put in the substrate into the chamber in which vacuum suction is still more possible and it fully carried out vacuum suction, pour in oxygen gas, it was made to discharge by flow rate 20sccm, and it exposed to the oxygen plasma for 20 seconds, and residue 47 was removed as shown in drawing 4 (d). In addition, at this time, although \*\*\*\* also produced the resist pattern a little, it was the range which is satisfactory in precision.

[0039] The experiment which used zona-orbicularis lighting together with the halftone mask used by this example further was conducted on the degree. Zona-orbicularis lighting was performed from the core by covering radius  $d=0.65L$  to the diameter  $L$  of the eye lens group of a fly. The good resist pattern which does not have residue in a tooth-space part was obtained by exposing into the plasma which contains an oxygen atom after resist pattern formation also in this case, or a radical.

[0040] In addition, this invention is not limited to each example mentioned above. Although processing by the TAMH developer was performed before exposure as hardening processing of a positive resist in the 1st example, as processing liquid, not only TAMH but an alkaline solution or an alkaline organic alkali developer can be used. Moreover, at the 2nd example, it is the light of a mercury lamp after exposure as hardening processing of a positive resist N2 Although baking was carried out irradiating a resist in an ambient atmosphere, the same effectiveness will be acquired if a resist irradiates the ultraviolet radiation which has photosensitivity in the ambient atmosphere of less than 10% of moisture contents. In addition, in the range which does not deviate from the summary of this invention, it can deform variously and can carry out.

[0041]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, \*\*\*\* of the resist pattern center section at the time of using the phenomenon which poses a problem by the halftone phase shift method by performing the hardening effectiveness processing to a resist before development according to this invention, i.e., a positive resist, can be controlled, and it becomes possible to form a good resist pattern. Moreover, this invention is effective also when zona-orbicularis lighting exposure is combined with a halftone mask.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

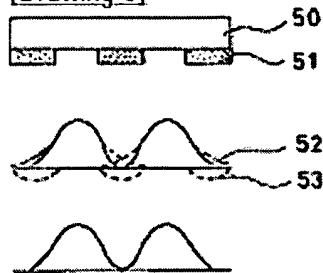
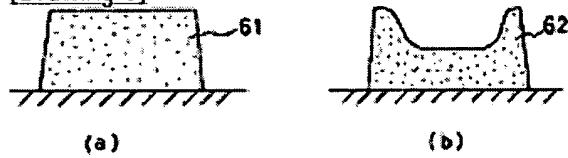
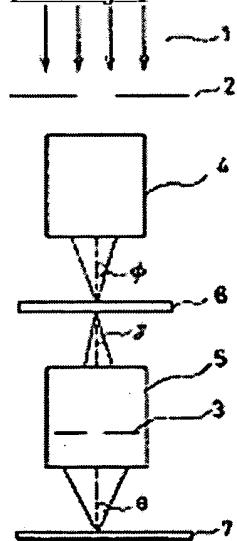
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

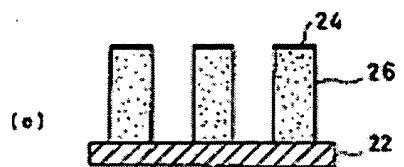
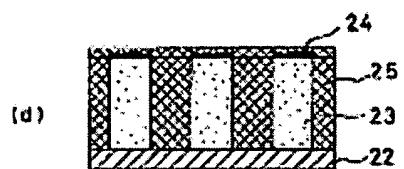
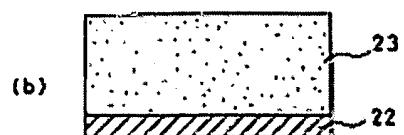
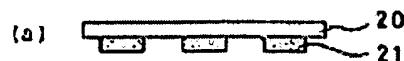
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

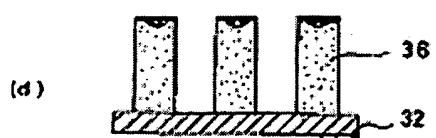
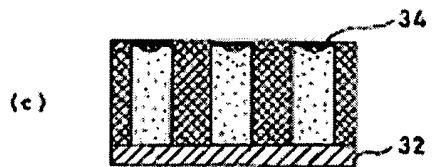
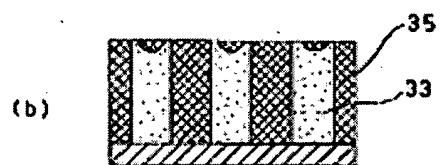
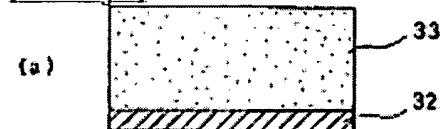
**DRAWINGS**

---

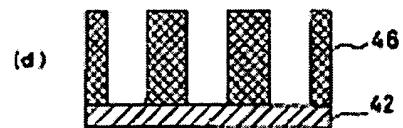
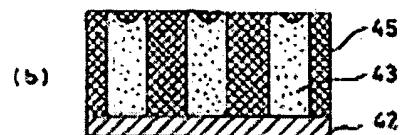
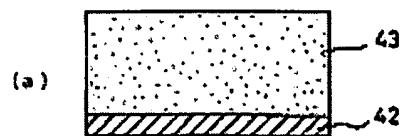
**[Drawing 5]****[Drawing 6]****[Drawing 1]****[Drawing 2]**



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197160

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/38	5 1 1	7124-2H		
1/08	A	7369-2H		
7/20	5 2 1	7818-2H		
		7352-4M	H 01 L 21/30	3 0 1 P
		7352-4M		3 1 1 W

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-7674

(22)出願日 平成4年(1992)1月20日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 伊藤 信一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝総合研究所内

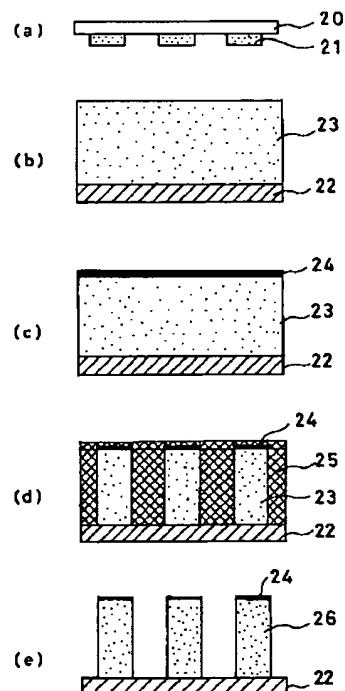
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 ハーフトーン位相シフト法を用いた場合においても、レジストパターン中央部の膜減を抑制することができ、良好なレジストパターンを形成することのできるパターン形成方法を提供すること。

【構成】 透光性基板(SiO<sub>2</sub>)20上に、透過光に対して光学的な位相差を与える半透明材料(Si)からなるマスクパターン21を形成した露光用マスクを用いて、Si基板22に形成された感光性樹脂膜23に対し露光・現像を行い所望のパターンを作成するパターン形成方法において、感光性樹脂膜23としてポジ型レジストを用い、露光前にレジスト23をTAMAHの2.38%現像液中に30秒晒し、水洗の後スピンドル乾燥を行い、表面不溶化膜24を形成することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透過性基板上に、透過光に対して光学的な位相差を与える半透明材料からなるマスクパターンを形成した露光用マスクを用いて、半導体基板上に形成された感光性樹脂膜に対し露光・現像を行い所望のパターンを作成するパターン形成方法において、前記感光性樹脂膜としてポジ型レジストを用い、このレジストの現像前に、該レジストの表面に対し硬化処理を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】透過性基板上に、透過光に対して光学的な位相差を与える半透明材料からなるマスクパターンを形成した露光用マスクを用い、光学系によって均一化された光源の面又は二次光源の半径Lに対し、 $0 < d < L$ の関係を満たす中心より半径dの部分を暗部として形成した輪帶照明により、半導体基板上に形成された感光性樹脂膜に対し露光・現像を行い所望のパターンを作成するパターン形成方法において、前記感光性樹脂膜としてポジ型レジストを用い、このレジストの現像前に、該レジストの表面に対し硬化処理を行うことを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造装置の製造におけるリソグラフィー工程に係わり、特にハーフトーン位相シフト法でレジストを露光するレジストパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体技術の進歩と共に半導体装置、ひいては半導体素子の高速化、高集積化が進められている。それに伴いパターンの微細化の必要性は益々高くなり、パターン寸法も微細化、高精度化が要求されるようになっている。

【0003】この要求を満たす目的で、露光光源に遠紫外光など短波長の光が用いられるようになってきた。しかし、次世代の露光光源に用いられようとしているKrFエキシマレーザの248nmの発振線を用いたプロセスは、レジスト材料として化学增幅型レジストが開発されつつあるものの、未だ研究段階にあり現時点での実用化はまだ困難である。このように露光光源の波長を変えた場合、材料開発から必要となるため実用化に至るまでかなりの期間を要することになる。

【0004】近年、露光光源を変えずに微細化する試みが成されてきている。その一つの手法として位相シフト法がある。この手法では、光透過部に部分的に位相反転層を設け、隣接するパターンからの光の回折の影響を除去し、パターン精度の向上を図るものである。この位相シフト法にも幾つか種類があり、隣接する2つの光透過部の位相差を交互に $180^\circ$ 設けることで形成されるレベンソン型が特に知られている。

## 【0005】しかし、レベンソン型の位相シフト法で

は、パターンが3つ以上隣接する場合には効果を発揮することが難しい。即ち、2つのパターンの光位相差を $180^\circ$ とした場合、もう一つのパターンは先の2つのパターンのうち一方と同位相となり、その結果、位相差 $180^\circ$ のパターン同士は解像するが、位相差 $0^\circ$ のパターン同士では非解像となるという問題点がある。この問題を解決するためには、デバイス設計从根本から見直す必要があり、直ちに実用化するのにかなりの困難を要する。

10 【0006】一方、位相シフト法を用い、且つデバイス設計変更を必要としない手法としてハーフトーン法がある。ハーフトーン位相シフト法の原理を図5に示す。ハーフトーンマスクでは、透明基板50上に形成されたマスクパターン51は、半透明膜で形成される。この半透明膜は、露光光を振幅透過率で1~16%透過し、且つ透過部に対しマスクパターンを透過する光の位相差が $180 \pm 10^\circ$ 以内となるように膜厚に調整したものである。このようにすることで、マスクパターンエッジ部分に相当するウェハ上の光強度を急峻にし、解像性を向上させることを可能にしている。即ち、パターンエッジ部分での光位相反転効果によりエッジ部分での急峻な像強度（シフタエッジ作用）を得て、レジストパターンについて側壁角度が向上させている。

20 【0007】しかしながら、ハーフトーン位相シフト法においては、エッジ部分の解像性能が向上する反面、マスクパターンが光を透過することに起因する現象が避けられない。即ち、ポジ型レジストを用いた場合にはレジストパターン中央部の膜減が生じ、ネガ型レジストを用いた場合にはスペース部分での残膜が生じることが問題となっていた。

30 【0008】図6にポジレジストを用いて作成した大面積パターンについて、通常のCrマスクで露光を行った場合のパターン形状(a)と、ハーフトーン位相シフト法により露光を行った場合のパターン形状(b)を示す。ハーフトーンマスクでは暗部において微量の光を透過させるため、比較的大きなパターンでは、(b)で示すようにパターン中央部で膜減が生じる。

【0009】【発明が解決しようとする課題】このように、従来のハーフトーン位相シフト法では、遮光部分にある程度の透過性を持たせた半透明膜を用いることで、レジストパターンについて側壁角度が向上する反面、マスクパターンが光を透過することに起因する現象、特にポジレジストを用いた場合にレジストパターン中央部の膜減が生じることが問題となっていた。

40 【0010】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、ハーフトーン位相シフト法を用いた場合においても、レジストパターン中央部の膜減を抑制することができ、良好なレジストパターンを形成することのできるパターン形成方法を提供すること

とにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の骨子は、ハーフトーン位相シフト法でポジ型レジストを用いたときに生じる残膜率の低下を、レジストの硬化処理により抑制することにある。

【0012】即ち本発明（請求項1）は、透光性基板上に、透過光に対して光学的な位相差を与える半透明材料からなるマスクパターンを形成した露光用マスクを用いて、半導体基板上に形成された感光性樹脂膜に対し露光・現像を行い所望のパターンを作成するパターン形成方法において、感光性樹脂膜としてポジ型レジストを用い、このレジストの現像前に、該レジストの表面に対し硬化処理を行うことを特徴とする。

【0013】また本発明（請求項2）は、透光性基板上に、透過光に対して光学的な位相差を与える半透明膜からなるマスクパターンを形成した露光用マスクを用い、光学系によって均一化された光源の面又は二次光源の半径Lに対し、 $0 < d < L$  の関係を満たす中心より半径dの部分を暗部として形成した輪帯照明により、半導体基板上に形成された感光性樹脂膜に対し露光・現像を行い所望のパターンを形成するパターン形成方法において、感光性樹脂膜としてポジ型レジストを用い、このレジストの現像前に、該レジストの表面に対し硬化処理を行うことを特徴とする。

【0014】また、本発明の望ましい実施態様としては、次の(1)～(5)があげられる。

(1) 半透明膜として、半透明膜を透過した光が透明基板のみを透過した光に対して、位相差が  $(180 \times (2n + 1) \pm 10 : n = \text{整数})^\circ$  以内の関係を満たす材料及び膜厚を選択する。

【0015】(2) レジストの硬化処理として、露光する前にレジスト表面をアルカリ性の溶液若しくは有機アルカリ現像液に浸し、さらに水洗することにより、レジスト表面に不溶化膜を形成する。

【0016】(3) レジストの硬化処理として、露光後に水分含有量10%未満の雰囲気中でレジストが感光性を有する紫外光を照射することによって、レジスト表面に不溶化膜を形成する。

【0017】(4) マスクパターンの振幅透過率Tが光透過部の振幅透過率T<sub>0</sub>に対し、次式を満たすように設定されていること。

$$0.01 \times T_0 \leq T \leq 0.16 \times T_0$$

【0018】(5) 輪帯照明のために、光源からの光を集光する蠅の目レンズ等の第1集光光学系と、この第1集光光学系で集光された光を均一化する均一化光学系と、この均一化光学系で均一化された光を集光してマスクに照射する第2集光光学系と、マスクを透過した光を半導体基板上に投影する投影光学系とを備えた投影露光装置を用いる。

【0019】

【作用】ポジ型ジストを用いたときに生じる膜減に対して、感光性樹脂表面に不溶化膜を形成し対処する手法と、光学像をコントロールして改善する手法がある。感光性樹脂材料の不溶化については幾つかの手法がある。その手法の一つに露光する前に、感光性樹脂膜表面をアルカリ性溶液又は有機アルカリ現像液に浸し、膜表面の硫黄元素の相対濃度を上げ、溶解性を低減させる手法がある。また、不溶化させる他の手法として水分を殆ど含まない雰囲気中で、レジスト膜が感光性を有する紫外光を照射する手法がある。この手法は表面架橋膜を形成するものであり、加熱を行うことで更に不溶化性を高めることが可能である。

【0020】ここで、感光性樹脂表面に不溶化膜を形成した場合、露光すべき部分における十分な露光量であれば不溶化膜を現像時に除去することができる。一方、ハーフトーンマスクを用いた場合に生じる露光すべきでない部分における少ない露光量であると不溶化膜は除去できない。従って、ハーフトーンマスクを用いた場合における露光すべきでない部分の膜減りを抑えることが可能となり、パターン中央部で窪みをなくして良好な形状のパターンを形成することができる。

【0021】また、光学的な手法により残膜特性の改善をはかる手法に輪帯照明技術があるが、この手法においても残膜を完全に維持することは難しい。そこで、この場合にも前述の処理を行うことが好ましい。

【0022】

【実施例】以下、本発明の詳細について図示の実施例を参照して説明する。

【0023】図1は、本発明の各実施例方法に使用した投影露光装置を示す概略構成図である。光源のランプとしては、水銀灯のg線436nm, h線405nm, i線365nmなどの他、エキシマレーザー露光（KrF等）が用いられている。そして、それらは照射均一性を高めるためにオプチカルインテグレータ（はえの目レンズ）等を含んだ光学系により、均一化された光となる。図1は、上記光学系を通過後の光束を示している。図中1は均一化された光線（二次光源）、2, 3は開口絞り、4は二次光源照射光学系、5は投影光学系、6はマスク、7はウェハを示している。

【0024】このような縮小投影露光装置においては、パターンの形成特性（解像度、焦点深度など）は、投影光学系5のNA ( $NA = \sin \theta$ ) と照明光のコヒーレンシイ $\sigma$  ( $\sigma = \sin \phi / \sin \delta$ ) で決定される。NAが大きい程、解像度は上がる一方、焦点深度は減少する。また、コヒーレンシイ $\sigma$ 値が小さくなると、パターンの淵が強調されるため、断面形状は側壁が垂直に近づいて良好なパターン形状となるが、細かいパターンでの解像性が悪くなり解像し得る焦点範囲が狭くなる。逆に、 $\sigma$ 値が大きいと細かいパターンでの解像性、解像し

得る焦点範囲が若干良くなるが、パターン断面の側壁傾斜が緩く、厚いレジストの場合、断面形状は台形ないし三角形となる。このため、比較的バランスのとれた $\sigma$ 値として、 $\sigma = 0.5 \sim 0.7$ に固定設定されている。 $\sigma$ 値を設定するには2次光源1の光源面の大きさを決めれば良いため、一般に2次光源1の光源面の直後に $\sigma$ 値設定用の円形開口絞り2を置いている。

【0025】図2は、本発明の第1の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図である。投影露光用マスク(ハーフトーンマスク)6は、図2(a)に示すように、 $\text{SiO}_2$ 基板(透明基板)20上に $\text{Si}$ 膜(半透明膜)のパターン21を形成したものである。具体的には、 $\text{SiO}_2$ 基板20上に $\text{Si}$ 膜21を膜厚61nmに制御しスパッタにより形成し、これに電子線用レジスト(SAL601)を膜厚0.5μmで形成し、更にその上に塗布性有機導電膜を塗布し、これに対し電子線で露光を行い、現像してレジストパターンを形成した。さらに、このレジストをマスクに $\text{Si}$ 膜21をケミカルドライエッキング(CDE)により不要部分の $\text{Si}$ を除去して作成した。このとき形成された $\text{Si}$ 膜(111)の水銀ランプのg線に対する屈折率n=4.57で、光透過部に対する位相差180°、振幅透過率15%を満足している。

【0026】この投影露光用マスクを用い、開口数NA=0.54、コヒーレンスファクター $\sigma=0.5$ のg線用露光装置を用いて露光を行った。なお、感光性樹脂膜は、図2(b)に示すように、 $\text{Si}$ 基板22上にクレゾールノボラック・ナフトキノンジアジド系ポジレジスト23を1.3μmで形成し、90℃、5分のベイキングを行ったものである。そして、これを露光前に、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)2.38%の現像液中に30秒晒し、水洗の後スピンドル乾燥を行い、図2(c)に示すように、表面不溶化膜24を形成したものである。

【0027】次いで、前記の投影露光用マスクを用いて、図2(d)に示すように、ポジ型レジスト23を露光した。ここで、25は露光された領域を示す。次いで、TMAH 2.38%で50秒の現像を行い、図2(e)に示すように、レジストパターン26を形成した。このとき、不溶化膜24の存在により、レジスト残りパターンの中央部が窪む等の不都合はなかった。なお、本手法において現像前110℃、1分のベイキングを行っても効果的である。

【0028】以上の工程により、0.45μmパターンがハーフトーンマスクを用いた場合にフォーカスマージン0.8μmで解像したものが、表面不溶化膜を形成することで1.0μmまで向上した。

【0029】本実施例で用いたハーフトーンマスクと表面不溶化処理を施した感光性樹脂膜を用い、更に輪帯照明を併用した実験を次に行った。輪帯照明は、蝶の目レンズ群の直径Lに対し、中心より半径d=0.65Lを遮蔽して行った。

ズ群の直径Lに対し、中心より半径d=0.65Lを遮蔽して行った。輪帯照明とハーフトーンマスクを組み合わせた場合0.45μmパターンがフォーカスマージン1.3μmで解像したものが、表面不溶化膜を形成することで1.7μmまで向上することを確認した。

【0030】このように本実施例方法によれば、ハーフトーン位相シフト法でレジスト23を露光する際に、予めレジスト23の表面をTMAH現像液に浸し、水洗処理することにより、レジスト23の表面に不溶化膜24を形成している。このため、ハーフトーン位相シフト法で問題となるレジストパターン中央部の膜減を抑制することができる。従って、良好なレジストパターンを形成することができ、その後のパターン加工の精度向上をはかることが可能となる。

【0031】図3は、本発明の第2の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図である。この実施例では、まず図3(a)に示すように、 $\text{Si}$ 基板32上にクレゾールノボラック・ナフトキノンジアジド系ポジレジスト33を1.3μmで形成し、90℃5分のベイキングを行った。この基板に対し、前記図2(a)に示すハーフトーンマスクを用いて、図3(b)に示すように露光を行った。ここで、35は露光領域を示す。

【0032】ここで用いたハーフトーンマスクは、クオーツ基板上に $\text{Si}$ を $\text{N}_2$ 雰囲気中で膜厚80nmに制御しスパッタしたもので、このとき形成された $\text{Si}$ 膜の水銀ランプのi線に対し、光透過部に対する位相差180°、強度透過率13%を満足している。

【0033】次いで、水銀ランプの250~330nmの光を $\text{N}_2$ 雰囲気中でレジスト33に照射しながら120℃、2分のベイキングを行い、図3(c)に示すように非露光部表面に架橋膜(不溶化膜)34を形成した。このときの窒素雰囲気の水含有量は5%程度であった。また、不溶化膜34は露光量の少ない部分のみに形成された。

【0034】次いで、TMAH 2.38%の現像液で50秒の現像を行い、図3(d)に示すようにレジストパターン36を形成した。本手法により、0.40μmパターンがハーフトーンマスクを用いた場合にフォーカスマージン0.6μmで解像したものが、表面不溶化膜を形成することで1.2μmまで向上した。

【0035】本実施例で用いたハーフトーンマスクと、更に輪帯照明を併用した実験を次に行った。輪帯照明は、蝶の目レンズ群の直径Lに対し、中心より半径d=0.65Lを遮蔽して行った。輪帯照明とハーフトーンマスクを組み合わせた場合に0.4μmパターンがフォーカスマージン1.2μmで解像したものが、表面不溶化膜を形成することで1.9μmまで向上することを確認した。図4は、本発明の第3の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図である。

【0036】この実施例では、まず図4(a)に示すよ

うに、Si基板上42にポリビニルアルコールを樹脂成分に持つネガレジスト43を1.3μmで形成し、110°C 5分のベイキングを行った。この基板に対し、前記図2(a)に示すハーフトーンマスクを用い、図4(b)に示すように露光を行った。ここで、45は露光領域を示す。

【0037】ここで用いたハーフトーンマスクはクオーツ基板上にSiをN<sub>2</sub>雰囲気中で膜厚80nmに制御しスパッタしたもので、このとき形成されたSi膜の水銀ランプのi線に対し、光透過部に対する位相差180°、強度透過率13%を満足している。

【0038】次いで、130°C 2分のベイキングを行った後、TMAH 2.38%の現像液で120秒の現像を行い、図4(c)に示すようにレジストパターン46を形成した。ここで、スペース部分に残渣47が生じたため、基板をさらに真空引き可能なチャンバの中に入れ、十分に真空引きした後、酸素ガスを流量20sccmで注入し、放電させ、酸素プラズマに20秒晒し、図4(d)に示すように残渣47を除去した。なおこの際、レジストパターンも若干膜減が生じたが精度的には問題の無い範囲であった。

【0039】本実施例で用いたハーフトーンマスクと、更に輪帶照明を併用した実験を次に行った。輪帶照明は、蝶の目レンズ群の直径Lに対し、中心より半径d=0.65Lを遮蔽して行った。この場合も、レジストパターン形成後に酸素原子を含むプラズマ或いはラジカル中に晒すことにより、スペース部分に残渣のない良好なレジストパターンが得られた。

【0040】なお、本発明は上述した各実施例に限定されるものではない。第1の実施例ではポジ型レジストの硬化処理として、露光前にTAMH現像液による処理を行ったが、処理液としてはTAMHに限らず、アルカリ性の溶液若しくは有機アルカリ現像液を用いることができる。また、第2の実施例ではポジ型レジストの硬化処理として、露光後に水銀ランプの光をN<sub>2</sub>雰囲気中でレジストに照射しながらベイキングしたが、水分含有量10%未満の雰囲気中でレジストが感光性を有する紫外光を照射すれば同様の効果が得られる。その他、本発明の\*

\*要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

#### 【0041】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、現像前にレジストに硬化効果処理を施すことにより、ハーフトーン位相シフト法で問題となっている現象、即ちポジ型レジストを用いた場合におけるレジストパターン中央部の膜減を抑制することができ、良好なレジストパターンを形成することが可能となる。また本発明は、ハーフトーンマスクに輪帶照明露光を組み合わせたときにも有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の各実施例に用いた投影露光装置を示す概略構成図、

【図2】第1の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図、

【図3】第2の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図、

【図4】第3の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図、

【図5】ハーフトーン位相シフト法の原理を説明するための図、

【図6】ハーフトーン位相シフト法による問題点を説明するための図。

#### 【符号の説明】

1…2次光源、

2, 3…開口絞り、

4…2次光源照射光学系、

5…投影光学系、

6…マスク、

7…ウェハ、

20…SiO<sub>2</sub>基板(透明基板)、

21…Siパターン、

22, 32, 42…Si基板、

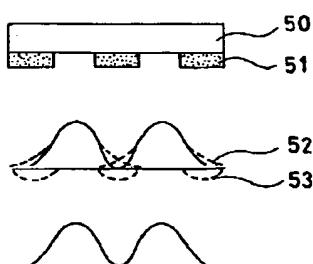
23, 33, 43…ポジ型レジスト、

24, 34…表面不溶化膜、

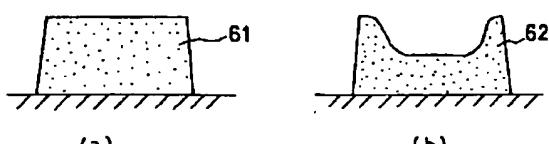
25, 35, 35…露光された領域、

26, 36…レジストパターン。

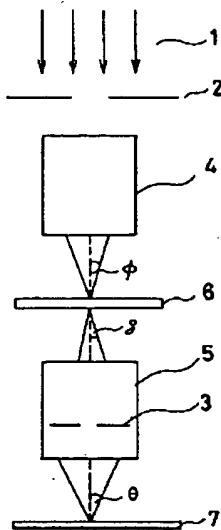
【図5】



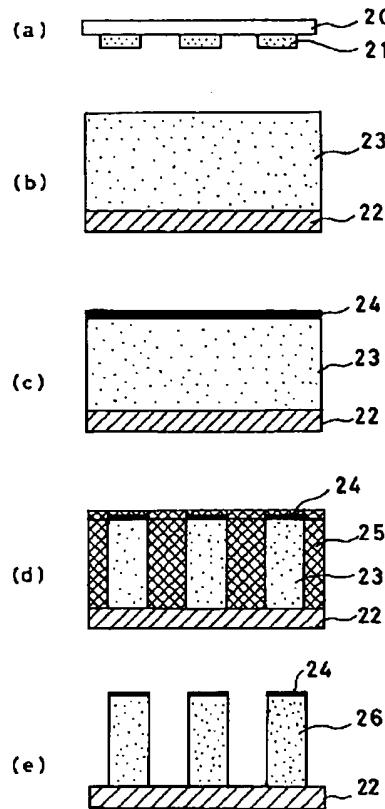
【図6】



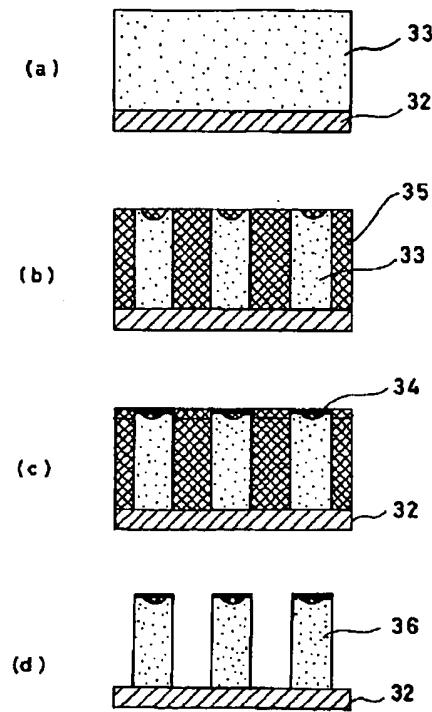
【図1】



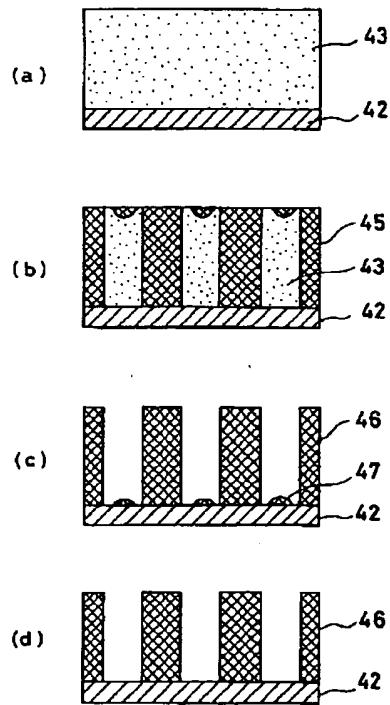
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/027				
	8831-4M	H 01 L 21/30		3 4 1 S
	7352-4M			3 6 1 F